

57-155732, Sep. 25, 1964. DRY ETCHING: RIYOHFEI K. ABATA, HOII 15 302

=&gt; d ab

57-155732

136: 1 of 1

## ABSTRACT:

PURPOSE: To safely operate and to freely select selective ratio as well by a method wherein gas for plasma etching is formed by mixing vapor phase hexafluoro benzene with freon gas or oxygen gas.

CONSTITUTION: Hexafluorobenzene  $C_{sub.6}F_{sub.6}$  easily permits to generate  $CF_{sub.3}^{sup.+}$ ,  $CF_{sub.2}^{sup.+sup.+}$  which etch a silicon oxide film. However, in the case of single gas only, the amount of the generation of the  $CF_{sub.3}^{sup.+}$ ,  $CF_{sub.2}^{sup.+sup.+}$  becomes excessive. Therefore, gas mixing the hexafluoro benzene ( $C_{sub.6}F_{sub.6}$ ) with freon gas or oxygen is flowed into a chamber to control the amount of the generation. The mixing ratio of the hexafluoro benzene to freon gas or oxygen can be selected at any value in accordance with etching condition such as selective ratio. And as to etching for the silicon oxide film, the vicinity of the mixing ratio of about 1:1 is preferable and dilution is previously made by inactive gas such as argon, helium or the like.

=&gt;

02 公開特許公報 (A)

昭57-155732

51 Int. Cl.  
H 01 L 21/302

識別記号

片内整理番号  
7131-5F

43 公開 昭和57年(1982)9月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

50 ドライエツチング方法

01 特 願 昭56-41291  
02 出 願 昭56(1981)3月20日  
03 発 明 者 川端良平

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

04 出 願 人 シャープ株式会社  
大阪市阿倍野区長池町22番22号  
05 代 理 人 弁理士 福士愛彦

明 細 書

1. 発明の名称

ドライエツチング方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 単結晶又は多結晶シリコン上に形成された絶縁膜をドライエツチングする方法において、気相のヘキサフロロベンゼン ( $C_6F_6$ ) とフロンガス又は酸素ガスを所望の割合で混合してガスプラズマを形成し、絶縁膜をシリコンに対して選択的にエツチングすることを特徴とするドライエツチング方法。
- 2) 前記混合ガスは更にヘリウム又はアルゴンの不活性ガスで希釈されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエツチング方法。
- 3) 前記ヘキサフロロベンゼンとフロンガス又は酸素ガスとの混合比はモル比でほぼ1:1に混合されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエツチング方法。
- 4) 前記絶縁膜はシリコン酸化膜であることを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエツチング方法。

3. 発明の詳細な説明

一本発明は、単結晶又は多結晶シリコン上に形成された絶縁膜をドライエツチングする方法に関するもので、特にシリコン基板上のシリコン酸化膜をガスプラズマでエツチングするためのエツチングガスの選択に関するものである。

近年半導体装置の微細化が進むにつれて、半導体装置の製造中におけるエツチング工程は、従来の化学溶液を利用したウェットエツチングからプラズマ状態のガスやイオンビームを利用したドライエツチングに変わりつつある。後者のドライエツチング方法によれば廃液処理などの公害問題を殆く惧れが少なく、また微細パターンの加工が可能になり、加えて均一なエツチング処理を施すことができるという利点があり、特に第1.5μmの製造には不可欠の技術となつてゐる。

シリコン基板上に形成されたシリコン酸化膜や窒化膜をドライエツチングするために、従来から同

発されているドライエッチング方法のためのエッチングガスとして次のような2種類のガスが用いられている。

(I) 例えば $CF_4$ 、 $C_2F_6$ のようなフロンガスに水を混合させたガス。

(II)  $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 等の単体ガス。

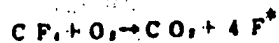
前者の(I)に示した混合ガスを利用する方法は、水を含有するガスの組成を変えることによつてエッチングの際の選択比( $SiO_2$ エッチング速度/ $Si$ エッチング速度)を比較的広い範囲に亘つて変えることができるという利点がある反面、混合ガス中で水素が反応して $HF$ を発生し、そのために製造装置を腐蝕させて耐久性を著しく低下させるという欠点があり、また水素ガスを扱うために危険性が高く慎重な取り扱い及び管理が要求されるという欠点があつた。また後者の(II)による単体ガスを利用する方法は、水素が含まれないため上記前者のような危険性はないが、一般に選択比が低くまたエッチングガスが一定であるため選択比を自由に定めることができない、という欠点があつた。

(3)

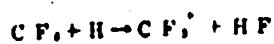
射する。

ここでまずこの種の $SiO_2$ のドライエッチングの機構の概略を説明する。一般に上記反応装置のチャンパー1内にフロンガスを流入してプラズマを発生させると、活性なフッ素 $F^*$ の他に $CF_2^*$ や $CF_3^*$ 等の炭素原子を伴つた反応性のイオンを発生する。このようにチャンパー1内に発生したイオンの内活性なフッ素 $F^*$ はシリコン基板をエッチングし、 $CF_2^*$ はシリコン酸化膜を選択的にエッチングすると考えられている。

従来からシリコンをエッチングする目的のためには活性なフッ素 $F^*$ を多く発生させるために、 $(CF_4 + O_2)$ 等の混合ガスを用い、次のような反応によつて $F^*$ を発生させる



一方シリコン酸化膜をエッチングするためには、 $CF_2^*$ を発生させ易くするために $(CF_4 + H_2)$ の混合ガスや $C_2F_6$ が用いられ、次の反応式のように $F^*$ の発生を抑えて $CF_2^*$ を発生させる。

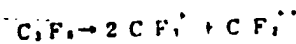


(5)


この発明は上記従来の(1)及び(2)のエッチングガスを利用したドライエッチングにおける欠点を除去し、安全に操作することができ且つ選択比を自由に調ぶことができ、特に高い選択比を比較的容易に得ることができるドライエッチング方法を提供するものである。この発明は気相のヘキサフルオロベンゼンにフロンガス又は炭素ガスを混合させたものをプラズマエッチング用のガスとするものである。次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

第1図はドライエッチングのための反応装置を模式的に示す図で、真空チャンパー1の内部には平行平板型の電極2, 2'が間隙を隔てて対向する関係に配置され、両電極2, 2'の間には高周波電源回路3が接続されて、例えば13.56MHzの高周波を発生させる。エッチングされるべき半導体基板4は上記電極2, 2'間に配置される。チャンパー1内には次に述べるエッチングのための混合ガスが導入され、電源が投入された状態で電極間に発生したプラズマを半導体基板4面に投

(4)



射で上記のようなプラズマによつて発生した $CF_2^*$ 、 $CF_3^*$ はシリコン酸化膜をエッチングするが、過剰に発生すると重合反応が起こり、フロン系のポリマーが形成される。形成されたポリマーのためにエッチング反応が停止するばかりでなく、チャンパー1内壁を汚染させて装置の保守点検に非常に多くの手間を要するという欠点がある。

次に本発明に適用するヘキサフルオロベンゼン $C_6F_6$ について説明する。このヘキサフルオロベンゼン $C_6F_6$ はの構造をもち、融点が90℃以下の液体として入手される。このヘキサフルオロベンゼンは炭素原子の割合が多いことからシリコン酸化膜をエッチングする $CF_2^*$ 、 $CF_3^*$ を比較的容易に発生させ得る。しかしヘキサフルオロベンゼン単体のガスのみでプラズマを発生させた場合には、 $CF_2^*$ 、 $CF_3^*$ の発生量著しく過剰になつて上述のようにポリマーが形成されるための反応

(6)

が進行せず、実用化にはならなかつた。そこでヘキサフロベンゼンから発生した $CF_3^+$ 、 $CF_2^+$ のイオンを効果的に飛翔させて重合反応の発生を阻止させるため、本発明は $CF_3^+$ 、 $CF_2^+$ の発生量を制御するエッチングガス組成を選択する。即ちこの発明はヘキサフロベンゼン( $C_6F_6$ )にフロンガス又は酸素を混合したガスをチャンバー内に流入させる。ヘキサフロベンゼンとフロンガス又は酸素との混合比は選択比等のエッチング条件に応じて任意の値に選ぶことができる。第2図はフロンガスと $CF_4$ をヘキサフロベンゼンに混合させたガスを流入した場合のガス混合割合(横軸)  $(C_6F_6/CF_4 + C_6F_6)$  とエッチング速度(縦軸) との関係を示し、図中曲線Aはシリコン酸化膜の、曲線Bは多結晶シリコンにおけるエッチングガス混合比とエッチング速度の関係を示している。第3図の曲線Cは第2図の関係から更に選択比( $SiO_2$ /多結晶 $Si$ )の関係を求めて図示したものである。尚同図において上記プラズマエッチングにおけるエッチングガスは、ヘキサフロ

(7)

シリコン酸化膜のエッチングとしてはヘキサフロベンゼンとフロンガスをほぼ1:1の混合割合の混合が好ましい。

第2図及び第3図中破線で示した曲線A'、B'及びC'はチャンバー内に流入されるガス圧をより高い70mTorrに設定し、ガスの流入速度を74.4CC/min( $CF_4$ 、 $C_6F_6$ が14.7CC/min, Arが60CC/min)とした場合のエッチング速度及び選択比を示す。チャンバー内のガス圧を高くすることにより、ポリマーを生成してドライエッチングが不可能になる点がより低い混合比の側に寄ってくる。

上記実施例はヘキサフロベンゼンにフロンガスとして $CF_4$ を混合させたが、他のフロンガスを利用することもできる。またシリコン酸化膜に対して同じようなエッチング作用を及ぼす酸素を $CF_3$ 量のコントロールのためにヘキサフロベンゼンに混合しても実施することができる。更にシリコン酸化膜のみならず、リンやボロンを添加したPSG、BSGをはじめシリコン上に形成

ベンゼンとフロンガスの合計容積が8.4CC/minの流速で供給され、この8.4CC/minの中で夫々のガスが占める割合を変化させたものである。またチャンパー1内の圧力は23mTorrに調整され、200Wの高周波出力が印加されている。チャンパー1内は上記ヘキサフロベンゼンとフロンガスの混合ガスだけではなく、更にアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが6CC/minの割合でエッチングガスを希釈するために同時に流入されている。上記不活性ガスは特に必要とするものではないが前述のようにエッチングガスを希釈することにより、高周波出力の整合性が良好になることが確かめられた。

第2図、第3図から明らかなようにヘキサフロベンゼンとフロンガスの混合によるプラズマエッチングでは、シリコン酸化膜のエッチング速度がシリコンのエッチング速度に比べて著しく大きく、従つてその選択比も大きくとれる。選択比はガスの組成を変えることによつて3~15程度の値にまで広い範囲に亘つて調整することができる。

(8)

された酸化膜に対しても同様のプラズマエッチングを行なうことができる。

またチャンパー内に流入される上記エッチングガスは、予めアルゴンやヘリウム等の不活性ガスによつて希釈してチャンパー内に供給することができ、前記実施例では60CC/min程度の不活性ガスによつてエッチングガスが希釈されている。希釈したエッチングガスを用いてプラズマを発生させることにより、高周波発生回路における整合が著しく良好になることが確かめられた。

以上本発明によれば、ヘキサフロベンゼンにフロンガス又は酸素を混合したガスをプラズマエッチングのためのガスとすることにより、化学的に安定で、安全・無公害な薬品を用いることができ、またドライエッチング時に高い選択比を容易に得ることができ、更にガスの混合比を変えることによつて選択比を広い範囲に亘つて変化させることができ、所望のエッチング工程に適切なエッチングを施すことができる。特にシリコン半導体基板上に形成された微細回路としてのシリコ

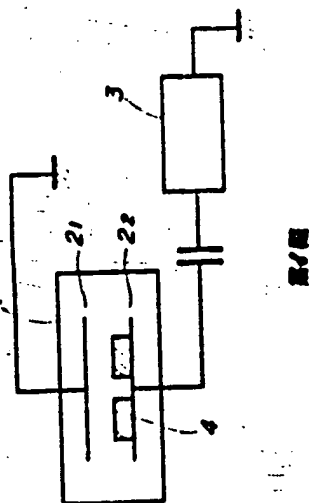
ン酸化膜、PSGを、に微細にエッチングすることができ、極めて微細なコンタクトホール等をも確実に作成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

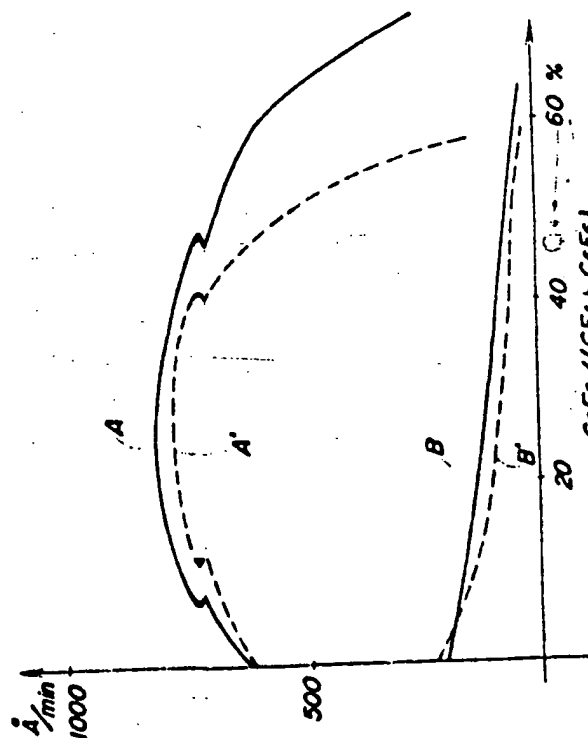
第1図はドライエッチング装置を示す概略構成図、第2図及び第3図は本発明によるドライエッチング方法を説明するためのガス混合割合とエッチング速度及び選択比の関係を示す図である。

- A, A': シリコン酸化膜のエッチング速度  
B, B': ポリシリコンのエッチング速度  
C, C': 選択比

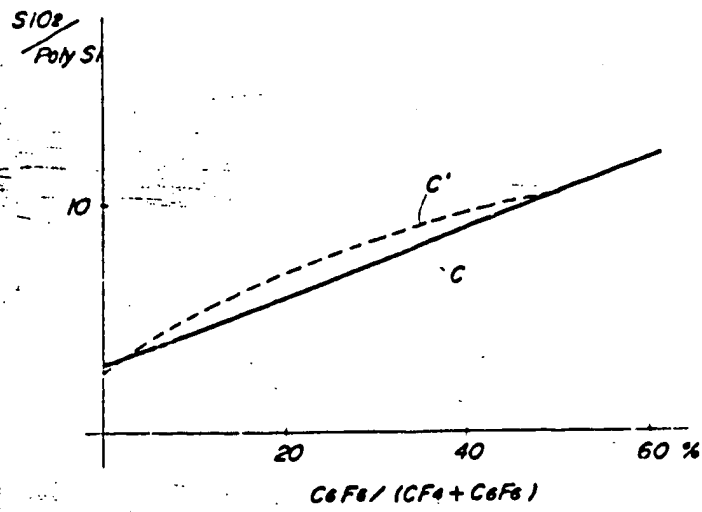
代理人 弁理士 福 士 愛 彦



第1図



第2図



第3图